

## 펜톤산화에 의한 acenaphthene 또는 acenaphthylene 분해특성

이병대<sup>†</sup> · 김영찬<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>위덕대학교 보건학부

<sup>\*</sup>중부대학교 화장품과학과

(2006년 12월 15일 접수 ; 2007년 2월 21일 채택)

### Degradation characteristics of acenaphthene or acenaphthylene by Fenton oxidation

Byung-Dae Lee<sup>†</sup> · Yeoung-Chan Kim<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

<sup>\*</sup>Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

(Received Dec. 6, 2006 ; Accepted Feb. 21, 2007)

**Abstract** : The acenaphthene(ACE) or acenaphthylene(ACEL) is one of the most frequently found compound in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. In this study, we make 10 mg/L ACE or ACEL in ethanol which is the model washing solvent for contaminated soil. This was followed by Fenton treatment in which 0.2 or 0.3 mL of 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.2 ml of 0.5 M Fe<sup>2+</sup> were added. The results showed more than 88 or 99 % of ACE or ACEL removal efficiency, respectively. Additionally, we employed GC-MS to identify the main oxidation product generated by the optimized Fenton oxidation [*i.e.*, ACE or ACEL degraded in to 21, 34 % 1,8-naphthalic anhydride(NAPAN), repectively]. It is expected that biodegradability of NAPAN is enhanced because NAPAN has three oxygens compared with ACE and ACEL. Therefore the results suggest that the hybrid treatment system (*i.e.*, ethanol washing -Fenton oxidation treatment) can be effectively applied to remove ACE or ACEL from soil.

**Keywords**: acenaphthene, acenaphthylene, Fenton oxidation, optimal treatment conditions, oxidation products.

### 1. 서론

다환방향족탄화수소류(PAHs)는 환경 중에 배출된 경우 분해 되기 어렵고, 잔류하는 경향이

높고, 생체 내에 축적되기 쉽고, 사람의 건강과 기타 생물체에 위해를 가할 수 있어 1960년대 이후 꾸준히 연구되어 오고 있는 화학물질이다 [1-3]. 대부분의 PAHs는 물에 대한 용해도가 매우 낮아 토양이나 하천과 해양의 퇴적물에 흡착된 상태로 존재하게 된다. PAHs 오염토양을

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : bdlee@uu.ac.kr)

조사한 결과를 보면 총 PAHs 농도 중 50% - 70%정도는 벤젠고리가 3개 미만인 PAHs인 것으로 알려지고 있다[4-6]. 그러므로 PAHs 오염토양의 정화 시에는 이러한 벤젠고리가 3개 미만인 PAHs에 대한 검토가 중점적으로 이루어져야 할 것이다. 근래의 오염토양 처리방법으로는 물리적[7], 생물학적[8], 화학적[9] 단독처리보다는 각각의 처리방법의 장점을 조합한 복합처리가 많이 도입되고 있다[10]. 예로 세정-펜톤 방법 등이 주목을 받고 있다[11]. 이러한 복합처리의 장점으로 처리효율이 높고, 처리비용이 저렴하고, 이동식 처리장치가 가능하다는 것이다. 그러므로 본 연구에서는 이제까지 보고 되지 않았던 대표적인 2환 PAHs인 acenaphthene 및 acenaphthylene를 대상으로 오염토양의 모의 세정액을 작성한 후 펜톤산화를 실시하였다. 구체적인 검토항목으로서 1) 최적 펜톤산화 조건(황산제이철, 과산화수소수 첨가량)의 결정, 2) acenaphthene와 acenaphthylene의 펜톤산화 생성물을 정성, 3)펜톤산화에 의한 생물분해성 증진에 관한 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

순도가 97%인 acenaphthene(ACE, Aldrich), 98%인 acenaphthylene(ACEL, AccuStandard), 97%인 1,8-naphthalic anhydride(NAPAN, Aldrich) 그리고 98% 황산제이철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99.5% Waco), 30% 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Waco)를 사용했다. ACE 및 ACEL 용액 제조 시 용매로

는 오염토양의 세정 용매로 적용 가능한 에탄올(순도 99.5%, Waco)을 사용하여 초기농도 10mg/L를 작성하였다. 이 에탄올 용액에 황산제이철 및 과산화수소 적당량을 첨가한 후 30분간 펜톤산화 반응을 실시하였다. 반응시간 30분 이후의 ACE 및 ACEL의 농도 변화가 없어서 반응시간은 30분까지로 하였다. ACE와 ACEL의 정량은 펜톤산화 후 에탄올 용액을 0.22 $\mu\text{m}$  멤브레인필터를 이용하여 여과한 후 HPLC-UV로 정량 하였다. ACE 및 ACEL 펜톤산화생성물의 정성은 펜톤산화 후 에탄올 용액에 디클로로메탄 15 mL를 첨가하여 펜톤산화생성물을 추출하였다. 다음에 디클로로메탄 추출액을 0.22 $\mu\text{m}$  멤브레인필터를 이용하여 여과한 후 GC-MS scan mode로 분석하였다. HPLC-UV 및 GC-MS의 분석조건은 각각 Table 1과 Table 2에 정리하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. ACE, ACEL의 펜톤산화 최적조건 검토

ACE 및 ACEL의 분자 구조 및 물리화학적 특성을 Table 3에 나타내었다[12]. 두 물질 모두 높은 비점 및 옥탄올 물 분배계수 그리고 비교적 낮은 증기압을 나타내고 있다.

ACE 또는 ACEL를 에탄올에 용해시켜 각각 초기농도 10mg/L 작성한 후 펜톤 산화를 실시하였다. ACE 또는 ACEL 용액 10mL에 30% 과산화수소수 첨가량 및 0.5 M  $\text{Fe}^{2+}$ 첨가량이 ACE, ACEL 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

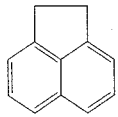
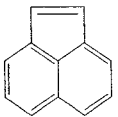
Table 1. Analytical conditions of HPLC-UV

Pump	LC10AD (Shimadzu)
Detector	UV8000 (Tosoh)
Column	TSK-gel ODS80Ts (Tosoh, 250 mm×4.6 mm)
Column temperature	40°C
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	100 $\mu\text{L}$
Elution	(a) 0.1% Phosphoric acid in water (b) 0.1% Phosphoric acid in $\text{CH}_3\text{CN}$ 35%B gradually increased to 40% at 40 min, to 100% at 80 min

Table 2. Analytical conditions of GC-MS

Gas chromatograph	HP 6890 (Agilent)
Column	HP5-MS (Agilent, 30 m×320 μm, 0.25 μm)
Carrier gas	He (99.9999%) 1.3 mL/min
Oven temperature	80°C (3 min)-6°C/min-175°C (1 min)-5°C/min-280°C (5 min)
Injection mode	Splitless
Injection volume	
Injection temperature	250°C
Mass spectrometer	HP5973(Agilent)
Ionization mode	Electron ionization(EI)

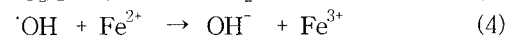
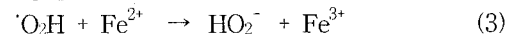
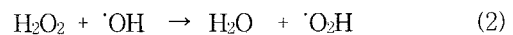
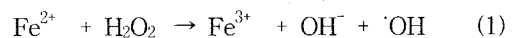
Table 3. ACE 및 ACEL의 분자 구조 및 물리화학적 특성

Name	Molecular structure	Molecular weight	Boiling point (°C)	Log K <sub>ow</sub>	Vapor pressure at 25°C(mmHg)	Toxicity(rat)
acenaphthene (ACE)		154.2	279	3.92	1.55×10 <sup>-3</sup>	NR
acenaphthylene (ACEL)		152.2	280	4.05	NR	0.61.7 g/kg

NR: Not reported

Fig. 1에 나타난 것처럼 ACE의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3 mL, 0.5 M Fe<sup>2+</sup> 0.2 mL 첨가했을 때 제거율 88.2%가 얻어졌고, ACEL의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 0.2 mL, 0.5 M Fe<sup>2+</sup> 0.2 mL 첨가했을 때 제거율 99.4%가 얻어졌다. 이러한 결과로부터 ACE 및 ACEL의 제거율에 미치는 영향은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 Fe<sup>2+</sup>보다 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 최적의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> 첨가량이 존재하는 이유로서 펜톤반응에 의해 생성된 OH라디칼(식 1)이, 과잉으로 첨가한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH 라디칼과 반응(식 2)하여 반

응성이 매우 낮은 O<sub>2</sub>H 라디칼이 되고, 과잉의 Fe<sup>2+</sup>는 OH 라디칼과 반응하여(식 3, 식 4) 보다 반응성이 낮은 O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>가 되는 것으로 판단된다[13].



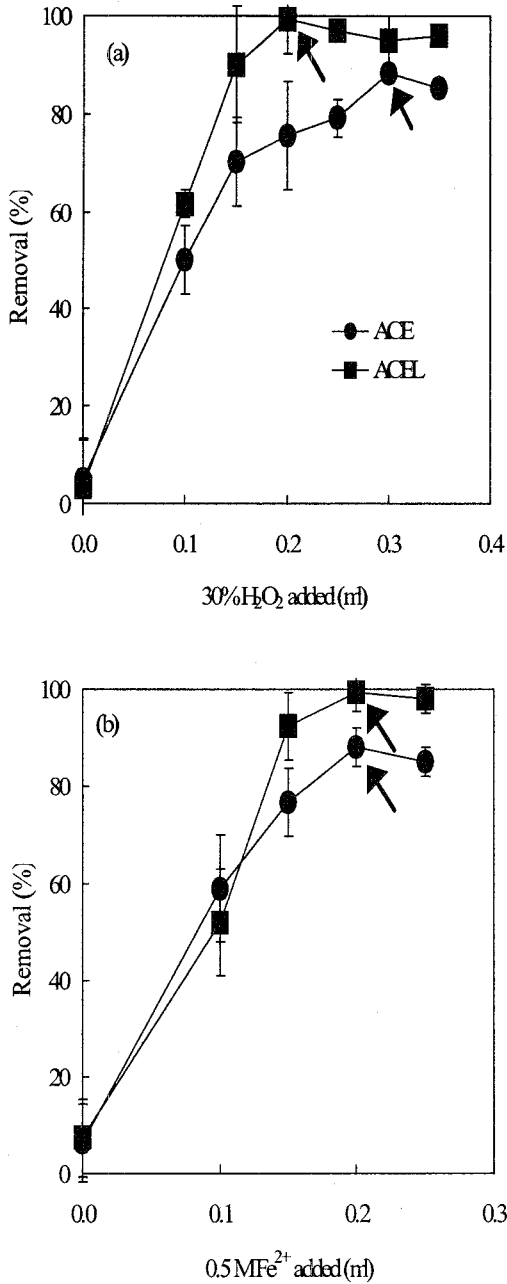


Fig. 1. Removal efficiency of ACE or ACEL with various additives of 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(a) or 0.5 M of Fe<sup>2+</sup>(b).

### 3.2. ACE, ACEL의 펜톤산화 반응속도 및 산화생성물의 정성

초기농도 10mg/L의 ACE 또는 ACEL 10mL에 앞의 실험 결과에서 얻어진 최적 펜톤산화조건 (ACE: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3mL, Fe<sup>2+</sup> 0.2mL; ACEL: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2mL, Fe<sup>2+</sup> 0.2mL)에서 산화반응을 실시한 결과를 Fig. 2 및 Table 4에 나타내었다. Fig. 2에 잘 나타나있는 것처럼 ACE, ACEL 모두 유사 1차 반응을 따르고 반응상수는 각각 0.060min<sup>-1</sup>, 0.216min<sup>-1</sup>으로 조사되었다. 또한 반응 종료 후 ACE, ACEL의 제거율은 각각 88.2%, 99.4%이었다. 이러한 결과로부터 분자구조, 분자량, 기타 물리화학적 특성이 유사한 두 물질의 반응속도와 제거율에서 차이를 보이고 있는 이유로 뒤에서 설명되어진 ACE, ACEL 펜톤산화 생성물을 근거로 판단해 보면 ACE는 벤젠고리 윗부분 두개의 탄소가 단일결합으로 이루어져 있어서 각각의 탄소에 수소가 2개씩 결합하고 있어 OH라디칼의 공격을 방해하여 결합이 끊어지기 어려우나, ACEL의 경우에는 탄소가 이중결합이므로 각각의 탄소에 수소가 1개씩밖에 결합되어 있지 않아 ACEL보다 OH라디칼 공격을 받기 쉬운 구조를 가지는 때문이라고 추측된다 [14].

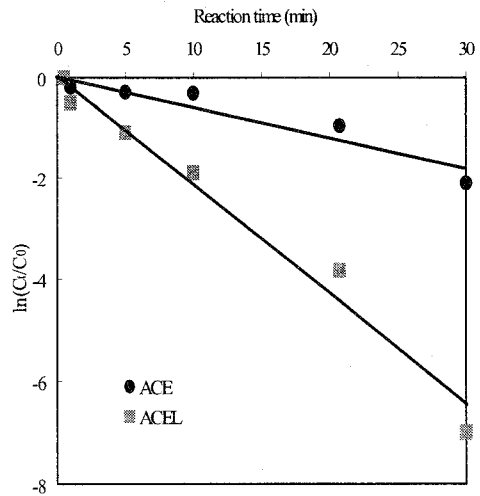



Fig. 2. Effect of Fenton oxidation on removal of ACE or ACEL. The solid line indicates regression analysis results.

Table 4. Summary of Fenton oxidation of ACE or ACEL in ethanol

PAH	Reaction product	Removal efficiency(%)	Recovered reaction products/de-crease-PAHs (%)	Reaction order	Rate constant (min <sup>-1</sup> )
ACEL	1,8-naphthalic anhydride(NAPAN),	99.2	34.6	Pseudo first	0.216
ACE		88.1	21.0	Pseudo first	0.060

ACE, ACEL 에탄올 용액을 펜톤산화 시킨 후 GC-MS를 이용하여 펜톤산화 생성물을 조사하였다. Fig. 3 및 Fig. 4는 각각 ACE와 ACEL 에탄올 용액을 펜톤산화 시킨 후 얻어진 total ion chromatograph(TIC)(a) 와 펜톤산화 생성물의 GC-MS 플래그먼트(b) 그리고 라이브러리의 플래그먼트(c)를 나타내고 있다. ACE 또는 ACEL의 펜톤산화 생성물의 플래그먼트와 라이브러리의 플래그먼트가 거의 일치하는 것으로부터 ACE 또는 ACEL로부터 1,8-naphthalic

anhydride(NAPAN)을 펜톤산화 생성물로서 추정하였다. Fig. 3 및 Fig. 4에 ACE 및 ACEL의 GC-MS의 total ion chromatograph(TIC)에서 체류시간 10min 이전에 검출된 많은 피크들은 플래그먼트 패턴 분석결과 ACE 및 ACEL의 펜톤산화 생성물이 아니고 에탄올의 펜톤산화 생성물인 것으로 판단되었다. 그 후 GC-MS와 HPLC-UV을 이용하여 NAPAN 표준시약을 스파이크 하여 확인(정성) 하였다. ACE 또는 ACEL를 펜톤산화 시킨 결과 각각 초기농도

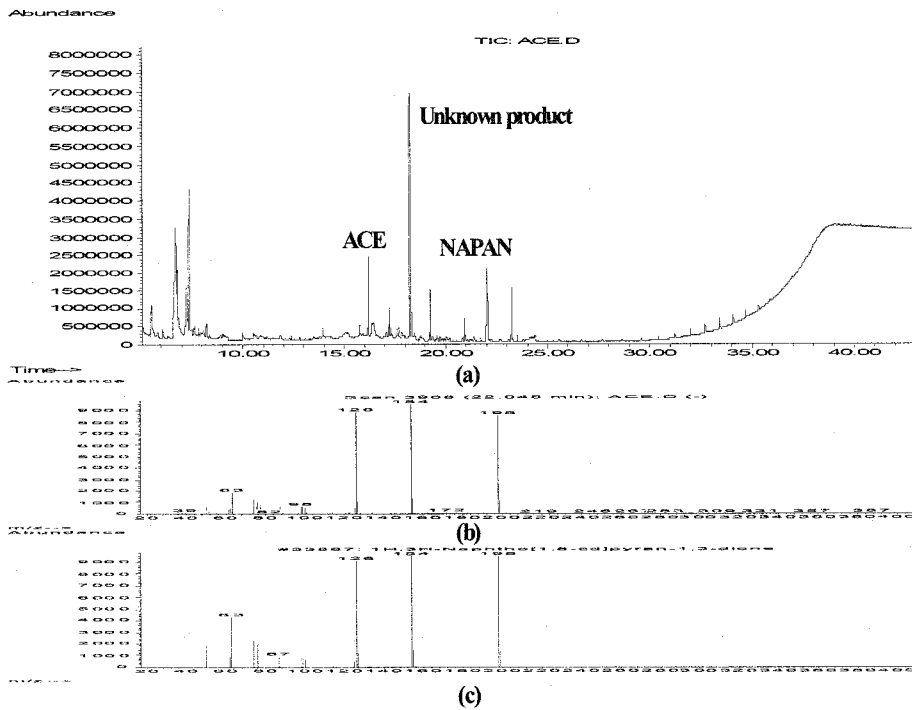


Fig. 3. Total ion chromatograph of GC-MS after Fenton oxidation of ACE(a), fragment pattern(b), and library comparison(c).

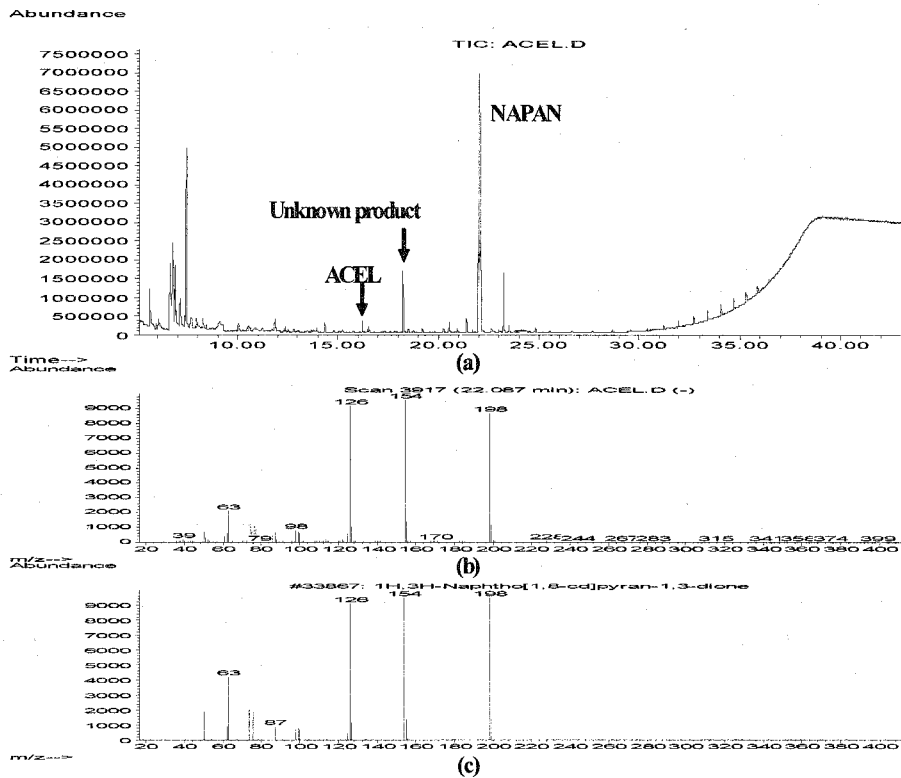


Fig. 4. Total ion chromatograph of GC-MS after Fenton oxidation of ACEL(a), fragment pattern (b), and library comparison(c).

(10mg/L)의 34.6%, 21.0%가 NAPAN로 산화되는 것을 알 수 있었다. Table 4에 나타난 펜톤 산화 전후의 ACE, ACEL과 NAPAN의 농도에서도 알 수 있듯이 미확인 펜톤산화 생성물의 비율이 높아, 이를 확인하기 위한 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

본 연구에 의해 확인된 ACE, ACEL의 펜톤 산화 생성물인 NAPAN은 그 구조에서도 알 수 있듯이 ACE, ACEL에 비해 산소를 3개나 포함하고 있어 호기성 미생물에 의한 분해가 ACE, ACEL 보다 쉽게 일어나리라 예측된다[15-16]. 그러므로 펜톤산화에 의해 ACE, ACE 오염도의 생물 분해성이 증대 되리라 판단되어 오염도양 정화 방법으로 펜톤산화의 유효성이 입증되었다.

#### 4. 결론

초기농도가 10mg/L인 acenaphthene, acenaphthylene 에탄올 용액 각각을 펜톤산화 (과산화수소, Fe<sup>2+</sup>) 시킨 후 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 최적 펜톤산화조건은 acenaphthene의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3mL, Fe<sup>2+</sup> 0.2mL, acenaphthylene의 경우는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2mL, Fe<sup>2+</sup> 0.2mL인 것으로 조사되었다.
- 2) acenaphthene, acenaphthylene을 펜톤산화 시킨 결과, 각각 88%, 99% 이상의 높은 제거율이 얻어졌다. 두 경우 모두 유사일차반응을 따르는 것으로 판명되었고 반응속도 상수는 각각 0.060min<sup>-1</sup>, 0.216min<sup>-1</sup>이었다.

- 3) GC-MS 분석결과 acenaphthene, acenaphthylene의 펜톤산화 생성물로서 1,8-naphthalic anhydride이 생성됨이 확인되었다.
- 4) 펜톤산화에 의해 생성된 1,8-naphthalic anhydride는 산소를 포함하고 있어 미생물 분해가 용이하게 일어날 것으로 예측되어, 펜톤산화에 의해 acenaphthene, acenaphthylene의 생물분해성 증진이 기대되었다.

이상의 결론으로부터 acenaphthene, acenaphthylene 오염 토양의 정화에 펜톤산화방법이 적용 가능성이 시사되었다.

### 참고문헌

1. O. G. Mekenyan, G. T. Ankley, G. D. Veith, and D. J. Call, *Chemosphere*, **28**, 567 (1994).
2. Government of Canada, Priority Substances List-Polycyclic Aromatic hydrocarbons, *National printers*, Ottawa, Canada (1994).
3. D. H. Phillips, *Nature*, **303**, 468 (1983).
4. K. Warman, PAH Emissions from Coal-Fired Plants. In: *Hand Book of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol 2, *Emission Source and Recent Progress in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 21-59 (1985).
5. I. M. Smith, PAH from Coal Utilisation-Emissions and Effects", *IEA Coal Research*, London, England, ICTIS/TR29 (1984).
6. S. Talat, A. Saleh, and A. Amal, *Proc. IAWPRC*, **2**, 196 (1996).
7. M. M. Joshi and S. Lee, *Energ. Source*, **18**, 291 (1996).
8. Cookson J. T.; *Bioremediation Engineering, Design and Application*, McGraw-Hill, New York, pp. 110 (1996).
9. R. J. Watts, Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils. *Remediation*, Autumn, 413 (1992).
10. B.-D. Lee, S. Nakai, and M. Hosomi, *J. Environ. Chem.*, **11**, 765 (2001).
11. B.-D. Lee, J.-S. Lee, and Y.-C. Kim, *Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**, 313 (2004).
12. W. B. Martha, Y. Susan, S. Lorraine, and N. F. Margaret, *The Merck Index* (10th Edn), p. 313, Merck & Co., Inc., New York, USA (1983).
13. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125 (1975).
14. R. Venkatadri, and R. W. Peters, *Hazard. Waste & Hazard. Mater.*, **10**, 107 (1993).
15. J. T. Cookson, *Bioremediation Engineering, Design and Application*, McGraw-Hill (1995).
16. J. V. Pothuluri, J. P. Freeman, F. E. Evans, and C. E. Cerniglia, *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 1977 (1993).